

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION) - printed on 30.04.1999 02:38:28 PM

VUO2PCT

| | | |
|--------|---|--|
| 0 | Receiving Office used only | |
| 0-1 | International Application No. | PCT/FI 99 / 0 0 3 5 9 |
| 0-2 | International Filing Date | 30 APR 1999 (30. 04. 99) |
| 0-3 | Name of receiving Office and "PCT International Application" | The Finnish Patent Office PCT International Application |
| 0-4 | Form - PCT/RO/101 PCT Request | |
| 0-4-1 | Prepared using | PCT-EASY Version 2.83 (updated 01.03.1999) |
| 0-5 | Petition The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty | |
| 0-6 | Receiving Office (specified by the applicant) | National Board of Patents and Registration (Finland) (RO/FI) |
| 0-7 | Applicant's or agent's file reference | VUO2PCT |
| I | Title of invention | A METHOD OF PRODUCING A FIBER PRODUCT |
| II | Applicant | |
| II-1 | This person is: | applicant and inventor |
| II-2 | Applicant for | all designated States |
| II-4 | Name (LAST, First) | VUORINEN, Tapani |
| II-5 | Address: | Väli-Henttaantie 14 B FIN-02200 Espoo Finland |
| II-6 | State of nationality | FI |
| II-7 | State of residence | FI |
| IV-1 | Agent or common representative; or address for correspondence The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as: | agent |
| IV-1-1 | Name | SEPPO LAINE OY |
| IV-1-2 | Address: | Itämerenkatu 3 B FIN-00180 Helsinki Finland |
| IV-1-3 | Telephone No. | +358-9-68 59 560 |
| IV-1-4 | Facsimile No. | +358-9-68 595 610 |
| IV-1-5 | e-mail | seppo.laine@selpat.fi |

PCT REQUEST

VUO2PCT


Original (for SUBMISSION) - printed on 30.04.1999 02:38:28 PM

| | | |
|----------|---|--|
| V V-1 | Designation of States Regional Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned) | AP: GH GM KE LS MW SD SZ UG ZW and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT EA: AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT OA: BF BJ CF CG CI CM GA GN GW ML MR NE SN TD TG and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT |
| V-2 | National Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned) | AE AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH&LI CN CU CZ DE DK EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT UA UG US UZ VN YU ZA ZW |
| V-5 | Precautionary Designation Statement In addition to the designations made under items V-1, V-2 and V-3, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) of the State(s) indicated under item V-6 below. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. | |
| V-6 | Exclusion(s) from precautionary designations | NONE |
| VI-1 | Priority claim of earlier national application | |
| VI-1-1 | Filing date | 30 April 1998 (30.04.1998) |
| VI-1-2 | Number | 980968 |
| VI-1-3 | Country | FI |
| VI-2 | Priority document request | |
| | The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) identified above as item(s): | VI-1 |
| VII-1 | International Searching Authority | Swedish Patent Office (ISA/SE) |

PCT REQUEST

VUO2PCT

Original (for SUBMISSION) - printed on 30.04.1999 02:38:28 PM

| VIII | Check list | number of sheets | electronic file(s) attached |
|---------|--|---|-----------------------------|
| VIII-1 | Request | 3 | - |
| VIII-2 | Description | 16 | - |
| VIII-3 | Claims | 3 | - |
| VIII-4 | Abstract | 1 | vuo2pct.txt |
| VIII-5 | Drawings | 4 | - |
| VIII-7 | TOTAL | 27 | |
| | Accompanying items | paper document(s) attached | electronic file(s) attached |
| VIII-8 | Fee calculation sheet | ✓ | - |
| VIII-16 | PCT-EASY diskette | - | diskette |
| VIII-17 | Other (specified): | Copy of official action | - |
| VIII-18 | Figure of the drawings which should accompany the abstract | | |
| VIII-19 | Language of filing of the international application | Finnish | |
| IX-1 | Signature of applicant or agent |  | |
| IX-1-1 | Name | SEPPO LAINE OY | |
| IX-1-2 | Name of signatory | Christoffer Sundman | |

FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

| | | | |
|--------|---|-------------|--------------|
| 10-1 | Date of actual receipt of the purported international application | 30 APR 1999 | (30-04-1999) |
| 10-2 | Drawings: | | |
| 10-2-1 | Received | | |
| 10-2-2 | Not received | | |
| 10-3 | Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application | | |
| 10-4 | Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2) | | |
| 10-5 | International Searching Authority | ISA/SE | |
| 10-6 | Transmittal of search copy delayed until search fee is paid | | |

FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY

| | | | |
|------|--|-------------|------------|
| 11-1 | Date of receipt of the record copy by the International Bureau | 26 MAY 1999 | (26.05.99) |
|------|--|-------------|------------|

Menetelmä kuitutuotteen valmistamiseksi

Esillä oleva keksintö koskee patenttivaatimuksen 1 johdannon mukaista menetelmää kuitutuotteen valmistamiseksi. Tällaisen menetelmän mukaan selluloosapitoisesta raaka-aineesta tehdään kuitususpensio, johon lisätään kuitujen ominaisuuksia modifioivia komponentteja, minkä jälkeen suspensio kuivatetaan.

Etenkin keksintö koskee hyvien lujuusominaisuuksien ja korkean vedensitomiskyvyn omaavan paperirainan valmistamiseksi.

Keksintö koskee myös patenttivaatimuksen 21 johdannon mukaista kuitutuotetta.

On tunnettua, että paperivalmistukseen käytettävien selluloosakuitujen ominaisuuksia voidaan muokata lisäämällä polymeereja kuitususpensioon eli sulppuun ennen viiranmuodostusta. Sopivista aineista mainittakoon tärkkelyspohjaiset komponentit, kuten kationisoitu tärkkelys, ja erilaiset muovit, kuten polyakryylipolymeerit sekä polyaminoamidi-, polyamiini- ja akryyliamino-epikloorihydriinipolymeerit. Tavanomaisesti lisäysmäärät ovat noin 0,5 - 5 paino-% sulpun kuiva-aineesta.

Esitetyillä polymeereillä voidaan parantaa paperien kuiva- ja märkälujuuutta tai niiden vedenabsorptiota. Tunnettujen ratkaisujen epäkohtana on kuitenkin se, että tavanomaiset polymeerit tarttuvat kohtalaisen heikosti selluloosakuituun. Tästä syystä aineet kerääntyvät paperikoneen kiertovesiin ja vaikeuttavat näiden käsittelyä ja puhdistusta. Synteettisten aineiden epäkohtana on edelleen niiden huono biohajoavuus, mikä haittaa sulpusta valmistetun paperin kierrätystä ja kompostointia.

Kationisten polymeerien retention parantamiseksi sulppuun lisätään usein jotain anionista polymeeria, joka sisältää karboksyyli-ryhmiä tai karboksylaatti-ioneja alkalimetalli- tai ammoniumsuolan muodossa. Anionisista polymeereista voidaan erityisesti mainita karboksi-alkyloidut polysakkaridit, kuten karboksimeetyyliselluloosa, CMC, (ks. esimerkiksi US-patenttijulkaisut 5 061 346 ja 5 316 623). Tällaisia polymeereja lisätään sulppuun tavalli-

sesti enemmän kuin varsinaisia modifiointikemikaaleja, eli tyypillisesti noin 5 - 20 % sulpun kuituainepitoisuudesta.

Kationisten ja anionisten polymeerien yhteiskäytön epäkohtana on se, että ne saattavat reagoida keskenään ja makrokoaguloitua, jos ne lisätään yhdessä tai mikäli anioninen polymeeri lisätään kuituihin ennen kationista modifiointikemikaalia. Näistä syistä kationinen polymeeri on vaikea saada jakautumaan tasaisesti kuituihin. Lisäksi monen erilaisen komponentin käyttö vaikeuttaa entisestään kiertovesien käsittelyä.

Tunnetaan myös ratkaisuja, joissa paperien lujuusominaisuuksia on parannettu lisäämällä sulppuun pääasiallisesti vain selluloosan alkyylijohdoksia modifiointiaineiksi. Niinpä GB-patenttijulkaisussa 978 953 on kuvattu menetelmä hyvien lujuusominaisuuksien omaavan kuitumaisen rainan muodostamiseksi, jonka menetelmän mukaan selluloosaeetteristä valmistetaan hydrofiilinen sideaine, jota sekoitetaan sulppuun tai vesifaasiin turvonneessa muodossa tai geelinä. Sideainetta lisätään jopa 25 % sellun määrästä. Kyseisen patenttijulkaisun mukaan saadaan erittäin tasaisia arkkeja ja sideaineen ansiosta saadaan paljon kuitujen välisiä sidoksia, jotka parantavat arkin lujuutta.

Ratkaisu on kuitenkin monimutkainen ja teollisesti vaikeasti sovellettavissa, koska selluloosaeetteri on ensin ekstrudoitava sopivan koostumuksen omaavan sideaineen muodostamiseksi.

US-patenttijulkaisussa 5 275 698 esitetään menetelmä selluloosapolymeerien lisäämiseksi sulppuun. Käytettävien selluloosapolymeerien samepiste on välillä 10 - 95 °C ja niiden liukoisuus on kääntäen verrannollinen lämpötilaan. Lisäämällä polymeeri vesiliuoksen muodossa samepistettä matalammassa lämpötilassa paperisulppuun, jonka lämpötila on polymeerin samepistettä korkeampi, polymeeri saadaan koaguloitumaan kolloidiksi, kun se dispergoituu sulppuun.

US-patenttijulkaisun mukaisessa menetelmässä polymeerien koaguloituminen on vaikeasti hallittavissa, ja lisääminen on suoritettava tehokkaan sekoittumisen alaisena, jotta polymeeri saataisiin jakautumaan tasaisesti kuituihin.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on poistaa tunnettuun tekniikkaan liittyvät epäkohdat ja saada aikaan aivan uudenlainen ratkaisu selluloosakuidun ominaisuuksien modifioimiseksi. Etenkin keksinnön tarkoituksena on saada aikaan menetelmä, jolla selluloosajohdos, etenkin alkyloitu selluloosa-johdannainen, kuten karboksimeetylliselluloosa, voidaan kiinnittää selluloosamassan kuituihin suoraan jopa ilman retentiota edistävää ainetta niin, ettei se ole poispestävissä.

Keksintö perustuu siihen ajatukseen, että sulppuun sekoitetaan alkalisissa olosuhteissa ainakin osittain vesiliukoisessa muodossa olevaa selluloosan alkyylijohdosta, ja johdoksen annetaan kiinnittyä kuitumaiseen raaka-aineeseen ennen kuivatusta esim. rainanmuodostuksen yhteydessä. Kiinnityksen eli sorption varmistamiseksi selluloosajohdos saatetaan kosketuksiin selluloosan kanssa riittäväksi ajaksi.

Käytettäessä CMC:tä selluloosajohdokseksi keksinnön mukainen modifioitu kuitutuote sisältää kuituihin sitoutuneena ainakin 0,1 paino-% kuitujen (kuiva)painosta CMC:tä, jonka DP on noin 100 - 5000 ja DS noin 0,1 - 0,4.

Täsmällisemmin sanottuna keksinnön mukaiselle menetelmälle on pääasiallisesti tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

Keksinnön mukaiselle kuitutuotteelle on puolestaan tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 21 tunnusmerkkiosassa.

Keksinnön mukaisen ratkaisun avulla saavutetaan huomattavia etuja. Niinpä keksinnöllä selluloosamassasta valmistetun paperin lujuusominaisuuksia voidaan merkittävästi parantaa. Palstautumislujuuden kasvu (arkin tiheys vakio) osoittaa ominaissidoslujuuden kasvua. Vastaavasti kasvaa myös vetolujuus sekä murtovenymä. Keksinnön mukaan tuotettuja massoja voidaan siksi käyttää kaikissa sovelluksissa, joissa paperin lujuudella on merkitystä. Selluloosajohdoksen, kuten CMC:n sorptiolla voidaan alentaa paperin neliömassaa ja/tai armeerausmassan määrää.

Toinen merkittävä sovelluskohde keksinnön mukaan tuotetuille massoille ovat pehmopape-

rit, joissa kiinnittynyt selluloosajohdannainen parantaa vedensidontakykyä.

Keksinnöllä voidaan myös tuottaa modifioituja kuitutuotteita, joita hyvän vedensidontakyvynsä ansiosta voidaan käyttää hygieniatuotteissa (esim. vaipat).

Keksinnön mukaan kiinnittyminen saadaan aikaan jo oleellisesti ilman erillisiä retentio-kemikaaleja, vaikka niiden käyttö myös on mahdollista. Edullisesti jopa yli 50 % liuoksessa olevasta selluloosajohdosta sitoutuu kuituihin.

Keksintöä ryhdytään seuraavassa lähemmin tarkastelemaan yksityiskohtaisen selityksen ja muutaman sovellutusesimerkin avulla.

Oheisissa piirustuksissa on esitetty graafisesti CMC:llä käsiteltyjen massojen ja vastaavasti massoista valmistettujen paperiarkkien koetuloksia, jolloin kuviossa 1 on esitetty CMC:n pitoisuus kuiduissa eri jauhatuksilla, kuviossa 2 on esitetty vedenpidätyskykyä koskevien kokeiden tulokset, kuviossa 3 on esitetty massasulpun suotautumisajat, kuviossa 4 on esitetty sulpun kokonaisretentio, kuviossa 5 on esitetty paperin opasiteetti vetoindeksin funktiona, kuviossa 6 on esitetty paperin ilmanläpäisevyys vetoindeksin funktiona, kuviossa 7 on esitetty paperin palstautumislujuus tiheyden funktiona.

Keksintöä havainnollistetaan käyttämällä karboksimeytylliselluloosaa ja sen sorptiota selluloosamassaan esimerkkinä. Vaikka CMC edustaa erityisen edullista sovellutusmuotoa korostettakoon, että keksinnössä kuvattavia periaatteita voidaan soveltaa myös muille kiinnityksen kannalta samankaltaisille selluloosa-johdannaisille, kuten metyylliselloosalle, hydroksietyylliselloosalle ja hydroksipropyyliselloosalle, joilla selluloosakuitujen ominaisuuksia voidaan modifioida esim. lujouden ja/tai vedenabsorption suhteen.

Alla esitettävissä esimerkeissä keksinnön mukaista ratkaisua käytetään kemiallisen massan kuitujen modifiointiin. Kemiallisella massalla tarkoitetaan tässä yhteydessä massaa, jota on käsitelty keittokemikaaleilla selluloosakuitujen delignifioimiseksi. Erään edullisen

sovellutusmuodon mukaan keksintöä sovelletaan sulfaattiprosessilla ja muilla alkalisilla menetelmillä valmistetuille massoille. "Sulfaattiprosessilla" tarkoitetaan tällöin keittomenetelmää, jonka pääasialliset keittokemikaalit koostuvat natriumsulfidista ja natriumhydroksidista. Esimerkkeinä muista alkalisista keittoprosesseista mainittakoon jatkettut keitot, jotka perustuvat tavanomaisen sulfaattikeiton jatkamiseen, kunnes massan kappaa on laskenut alle arvon noin 20. Näihin menetelmiin liittyy tyypillisesti happikäsittely. Keksintöä voidaan kuitenkin myös käyttää happamilla keittomenetelmillä valmistettujen massojen ominaisuuksien muokkaamiseen. Esimerkkeinä happamista keittomenetelmistä voidaan mainita perokso-alkaanihappo-keitot.

Kemiallisten massojen lisäksi keksintö sopii myös kemimekaanisten ja mekaanisten massojen modifiointiin.

Esillä olevan keksinnön mukaan selluloosajohdos, jota seuraavassa kuvataan CMC:llä, saatetaan nestefaasissa kosketuksiin kuituaineksen kanssa ja selluloosajohdoksen ja kuitujen kontaktointi jatketaan, kunnes selluloosajohdos on kiinnittynyt (sorboitunut) selluloosamassaan siten, ettei se ole siitä poispestävissä. Selluloosajohdos voidaan lisätä kiinteänä aineena suoraan kuituainetta sisältävään sulppuun, jolloin sulppu alistetaan tehokkaaseen dispergointiin CMC:n liuottamiseksi. Edullisempaa on kuitenkin suorittaa kontaktointi muodostamalla CMC:stä ensin vesi- tai alkaliliuos, joka sekoitetaan kuituainesta sisältävän sulpun kanssa. Tällainen liuos tai suspensio homogenisoidaan huoneenlämmössä tai korotetussa lämpötilassa ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$), liukenematon aines erotetaan sentrifugoimalla tai suodattamalla ja kirkas emäliuos otetaan talteen ja käytetään kiinnittämiseen.

Kiinnitysliemessä olevasta selluloosajohdoksesta ainakin 10 paino-%, edullisesti ainakin 20 %, erityisen edullisesti ainakin 30 % ja sopivimmin ainakin 50 % on sorption alkalisissa olosuhteissa veteen tai vesifaasiin liuenneessa muodossa.

Keksinnössä pyritään kiinnittämään oleellinen osa vesi- tai alkaliliuoksen CMC:stä, siten että ainakin 10 paino-%, edullisesti ainakin 30 paino-%, etenkin ainakin 40 paino-% ja sopivimmin ainakin 50 paino-% (tai jopa huomattavasti enemmän: 60 - 95 paino-%) CMC:stä saadaan sorboitumaan liuoksesta kuituihin.

Suorittamissamme kokeissa on todettu, että kiinnittymistä tapahtuu etenkin, jos CMC:n vesiliukoisuus neutraaleissa olosuhteissa ei ole liian suuri. Tavanomaisten CMC-laatujen substituutioaste (DS) on liian korkea (tyypillisesti 0,5-0,6) riittävän kiinnittymisen aikaansaamiseksi. Esillä olevassa keksinnössä käytetään siksi CMC-laatuja, joiden DS on pienempi kuin 0,5. Substituutioasteella tarkoitetaan tässä substituoitujen hydroksyyliyhymien lukumäärää anhydro-glukoosi-yksikköä kohti. Näiden CMC-laatujen vesiliukoisuus neutraaleissa olosuhteissa on korkeintaan noin 20 paino-%, edullisesti korkeintaan noin 10 paino-%, etenkin noin 0 - 5 paino-%.

Keksinnön edullisen sovellutusmuodon mukaan käytetään CMC:tä, joka liukenee veteen pääasiallisesti alkalisissa olosuhteissa. Näiden johdannaisten substituutioasteet ovat esim. alueella 0,2 - 0,3, jolloin CMC:n kiinnitys tehdään alkalisissa olosuhteissa, tyypillisesti pH-arvossa 8 - 13, tai alueella 0,3 - <0,5, jolloin kiinnitys voidaan jopa tehdä neutraaleissa olosuhteissa. Yleisesti keksinnössä edulliseksi substituutioasteeksi voidaan määritellä noin 0,2 - 0,4. Keksinnössä käytettävä CMC liukenee alkalisissa olosuhteissa täysin tai alkaliseen liuokseen jää vain pieniä määriä liukenemattomia tähteitä, jotka aiheuttavat sameutta. Tavallisesti ainakin 80 paino-%, edullisesti ainakin 90 paino-% ja etenkin ainakin 95 paino-% CMC:stä liukenee yllä mainituissa alkalisissa olosuhteissa.

CMC:n alkaliliukoisuus tekee mahdolliseksi sen, että CMC voidaan ensin liuottaa alkaliliuokseen, minkä jälkeen varsinainen kiinnittäminen voidaan tehdä oleellisesti neutraaleissas olosuhteissa noin pH-arvossa 6 - 12, edullisesti noin 7 - 10.

Toinen tärkeä CMC:n kiinnittymistä kontrolloiva tekijä on sen molekyylipaino. Jos molekyylipaino on korkea, kiinnittyminen tapahtuu ainoastaan kuitujen ulkopinnoille. Tällaisella modifioinnilla voidaan parantaa kuitujen lujuusominaisuuksia. Pienimolekyyllisemmät CMC-laadut pystyvät sen sijaan tunkeutumaan kuituseinämän sisäisiin huokosiin, jolloin kiinnittyneen CMC:n määrä on myös suurempi.

Keksinnön edullisen sovellutusmuodon mukaan käytetään CMC:tä, jonka polymeraatioaste (DP) on noin 100 - 5000, erityisen edullisesti noin 600 - 4000. Alhaisen DP:n omaavaa CMC:tä voidaan sorboida kuituun suurempia määriä, millä voi olla edullinen vaikutus

esimerkiksi kuidun vedenabsorptioon sekä varausasteeseen.

Keksinnössä voidaan käyttää kaupallisia CMC-laatuja, joilla on sopiva substituutioaste ja moolimassa. Tarvittaessa CMC:n ominaisuuksia kuitenkin muokataan nestefaasissa ennen kuin se sekoitetaan yhteen sulpuissa olevan kuituaineksen (eli kuitususpension) kanssa. Erityisen edullisesti CMC:tä hajotetaan sen moolimassan alentamiseksi. Tämän vaihtoehdon edullisessa sovellutusmuodossa CMC liuotetaan tai suspendoidaan ensin vesi- tai alkali-liuokseen, minkä jälkeen nestefaasiin lisätään ainetta, joka kemiallisesti tai entsyymaattisesti pilkkoo CMC:n anhydroglukoosi-ketjua pienmoolimassaisen CMC:n tuottamiseksi. Esimerkkinä sopivasta aineesta voidaan mainita vetyperoksidi ja muu vastaavat radikaalintuottajat. Tarvittaessa pilkkoutumista edistetään katalyytillä.

Edullisen sovellutusmuodon mukaan CMC:tä hajotetaan sen vesi- tai alkaliliuoksen viskositeetin alentamiseksi. Sopivimmin viskositeettia alennetaan ainakin 20 %:lla, edullisesti 50 - 90 %. Alentamalla viskositeetti kolmanteenosaan saadaan CMC-tuote, joka kiinnittyy huomattavasti voimakkaammin kuin käsittelemätön CMC.

Kuitususpension pH asetetaan kiinnitystä varten yllä mainittuun arvoon 6 - 13, edullisesti 6 - 10. pH:n asettamiseen käytetään sopivaa emästä tai happoa. Emäksinä käytetään erityisen edullisesti alkalimetallin bikarbonaattia tai -karbonaattia tai alkalimetallihydroksidia. Happoina käytetään mineraalihappoa tai hapanta suolaa. Sopivimmiksi hapoiksi katsotaan rikkihappo ja sen happamat suolat, kuten aluna, ja sopivammiksi emäkseksi natriumbikarbonaatti, -karbonaatti ja -hydroksidi.

Kuitususpensio sekoitetaan selluloosajohdoksen kanssa ainakin 1 min., edullisesti ainakin 5 min., erityisen edullisesti ainakin 10 min. ja sopivimmin 20 min. ennen kuivatusta (esimerkiksi rainan muodostusta). Useammankin tunnin (1 - 10 h) sekoitusajat ovat mahdollisia, mikäli halutaan saavuttaa korkea kiinnitysaste. Lämpötila ei ole kriittinen; paineettomissa olosuhteissa toimittaessa se on tyypillisesti noin 10 - 100 °C, edullisesti noin 20 - 80 °C. Selluloosajohdoksen määrä on 0,1 - 5 paino-% selluloosakuiduista.

Koska selluloosakuitu ja CMC ovat molemmat anionisia, jolloin ne hylkivät toisiaan,

kiinnittyminen on helpompi saada aikaan lisäämällä kuitususpensioon jotain kationia. Tyypillisesti kiinnitysolosuhteissa natriumionin (tai vastaavan kationin) pitoisuuden tulee olla yli 0,01 M, edullisesti yli 0,01 M ja erityisen edullisesti yli 0,1 M.

Kiinnitykseen käytettävä selluloosakuitususpensio voi sisältää muita kuituaineita sekä lisääaineita, kuten täyteaineita. Esimerkkinä täyteaineista mainittakoon kalsiumkarbonaatti. Lisäaineista voidaan mainita retentiota edistävät aineet, kuten natriumasetaatti. Sulpun kuiva-ainepitoisuus on noin 0,1 - 10 %. Sulpun vesifaasina käytetään esim. paperikoneen kiertoveden kirkasta suodosta.

CMC voidaan kontaktoida selluloosakuitujen kanssa missä vain halutussa vaiheessa ennen rainanmuodostusta. CMC:n kiinnitys voi tapahtua joko sellu- tai paperitehtaalla. Kummassakin on alkalisia (tai oleellisesti neutraaleja) neste/massa-virtoja, joihin kiinnitysvaihe voidaan sijoittaa. Lujuusominaisuuksien parantamisen kannalta kiinnitys on edullista suorittaa vasta jauhatuksen jälkeen. Samoin lujuusominaisuudet paranevat, mikäli massaa ei kuivateta kiinnityksen jälkeen ennen rainanmuodostusta.

Sellutehtaan puolella kiinnitys voi tapahtua alkalisisessa valkaisuvaiheessa, kuten happi-(O-) tai peroksidi- (P-) vaiheessa.

Paperitehtaan puolella CMC:n kiinnitys suoritetaan sopivimmin sellun jauhatuksen jälkeen. Käsitelty massa suodatetaan ja pestään kiinnityksen jälkeen ennen paperikoneelle syöttämistä. Suodos ja pesuliuokset kierrätetään ja niihin yhdistetään tarvittaessa CMC:n tuore-syöttöä.

CMC:n kiinnitys voidaan liittää mekaanisen massan peroksidivalkaisuun esim. LWC-tyyppisen paperin valmistuksen yhteydessä. Tyypillinen alkalilisäys P-vaiheessa on 10 - 15 kg NaOH/t eli noin 0,3 mol/kg. Tämä alkali voidaan ensin käyttää sorboitaessa CMC:tä armeerausmassana käytettävään selluun ja sieltä johtaa edelleen P-vaiheeseen. Jos CMC:n kiinnitys toteutetaan 10 %:n sakeudessa, käytettävissä olevalla alkalilla voidaan saavuttaa pH-arvo 12. Kierrättämällä suodosta kiinnitysvaiheen ympärillä voidaan päästä tätäkin korkeampiin pH-arvoihin. Kiinnitysvaiheen alkalinen suodos voidaan johtaa P-vaiheeseen,

jossa suodokseen jäänyt CMC sorboidaan mekaanisen massan pinnalle parantaen sen sitoutumisominaisuuksia.

Selluloosajohdoksen kiinnitys voidaan suorittaa panos- tai puolipanosprosessina tai jatkuvana prosessina järjestämällä massan viipymäaika riittävän pitkäksi käytetyssä prosessilaitteistossa. Jatkuvaa prosessia pidetään edullisena.

Kuitusulpusta valmistetaan raina paperi- tai kartonkikoneella sinänsä tunnetulla tavalla. Rainan paksuus on yleensä 30 - 500 g/m². Erityisen edullisista paperituotteista voidaan mainita pehmopaperit.

Kuitususpensiosta voidaan myös kuivattamalla tuottaa esim. hygieniatuotteissa, kuten vaipoissa, käytettävää imukykyistä kuitumateriaalia.

CMC-käsitelystä kuitumaisesta raaka-aineesta on poispestävissä alkalin syrjäytyksen ja vesipesun jälkeen korkeintaan noin 10 % selluloosajohdoksesta 25 °C:n lämpötilassa ja neutraalissa pH-arvossa. CMC ei myöskään poistu jauhtuksen yhteydessä. CMC:n moolimassan mukaan lujuusominaisuudet ovat selvästi parannettavissa keksinnön avulla; verrattuna käsittelemättömään paperiin saavutetaan sama paperin palstautumislujuus ainakin 10 % pienemmällä sellumäärällä.

Keksinnön mukaan sorboitu CMC kasvattaa kuitujen ominaissidoslujuutta. Tämä tarkoittaa, että tietty lujuustaso saavutetaan alhaisemmalla sitoutumisasteella. Alhainen sitoutumisaste puolestaan johtaa edullisiin ominaisuuksiin, kuten korkeaan opasiteettiin (painopaperit) tai hyvään ilmanläpäisevyyteen (pakkauspaperit). Suuri vedensidontakyvy saavutetaan jo pienellä määrällä suurmolekyylisiä CMC:tä, kunhan massa jauhetaan ennen sorptiota.

Esillä olevaa keksintöä ryhdytään seuraavassa lähemmin tarkastelemaan seuraavien rajoittavien sovellutusesimerkkien avulla.

Esimerkki 1**Karboksimetyyliselluloosan sorptio sellukuituun**

CMC:n sorboitiin sekä jauhamattomaan että eri kierroslukumääriä PFI-jauhettuun sulfaattimassaan. Massana käytettiin Kaukaan ECF-valkaistua havusulfaattimassaa, jonka kuiva-ainepitoisuus oli 50 %. Massan kylmähajotus suoritettiin standardimenetelmän SCAN-C 18:65 mukaisesti. Massan jauhattiin standardimenetelmän SCAN-C 24:67 mukaan varustetulla ja kalibroidulla PFI-jauhimella, käytetyt kierroslukumäärät olivat 1000, 2000, 4000 ja 7000. Massasulpuista määritettiin jauhatusten jälkeen massan Schopper-Riegler-luku standardimenetelmän SCAN-C 19:65 mukaisesti ja Canadian-freeness-luku standardimenetelmän SCAN-C 21:65 mukaisesti. Tulokset on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Eri kierroslukumääriä jauhettujen massojen SR- ja CF-luvut.

| PFI-jauhatus (kierrosta) | SR-luku | CF-luku |
|--------------------------|---------|---------|
| 0 | 14,5 | 710 |
| 1000 | 15 | 680 |
| 2000 | 16 | 660 |
| 4000 | 20 | 550 |
| 7000 | 36 | 310 |

Edellä esitettyihin massoihin sorboitiin karboksimetyyliselluloosaa (Nymcel ZSB-10, F1226), jonka substituutioaste oli 0,20. Sorptiot suoritettiin käyttämällä pyörivää 8 litran sellunkeitintä. Lämpötila nostettiin 20 minuutin ajan 60 °C:seen, jossa sitä pidettiin tunti. Sorptioliuoksen pH oli 12,5 ja sorptioissa käytetty massan sakeus 5 % (50 g/l). CMC:n pitoisuus sorption alussa oli 0,5 g/l (1 % kuidusta). Sorption päätyttyä massa jäähdytettiin, suodatettiin ja pestiin, kunnes sen pH oli 6. Referenssimassat valmistettiin ilman CMC:n lisäystä samoissa olosuhteissa kuin CMC-käsitellyt massat.

Kuituun sorboituneen CMC:n määrää analysoitiin määrittämällä liuokseen jääneen CMC:n pitoisuus sorption päätyttyä. CMC:n pitoisuus sorptioliemessä määritettiin fenolirikkihapotestillä käyttäen apuna glukoosistandardisuoraa ja kuidussa oleva CMC laskettiin liemestä poistuneen CMC:n perusteella. Tulokset on esitetty kuviossa 1.

Kuten kuviosta käy ilmi, jauhamattomaan kuituun sorboitui noin puolet käytetystä CMC:stä (noin 0,5 % kuidusta), CMC:n pitoisuus kuidussa kasvoi massan jauhausasteen myötä, 4000 kierrosta jauhettuun massaun sorboitui jo lähes kaikki käytetystä CMC:stä (noin 1 % kuidusta).

Vertailuesimerkki

Tärkkelyksen lisääminen massasulppuun

CMC-massan ominaisuuksien testaamista varten valmistettiin vertailuksi myös tärkkelysmodifioitu massa. Käytetty tärkkelys oli kationinen perunatärkkelysetteri Raisamyl 135, jonka substituutioaste oli 0,035. Tärkkelys lisättiin 0,5 % liuoksena massaun, jonka sakeus oli 3 %. Tärkkelysannostus oli 0,5 % kuidun määrästä. Tärkkelyslisäys suoritettiin sekä jauhamattomaan että 4000 kierrosta PFI-jauhettuun massaun.

Esimerkki 2

Massasulpuun testaaminen

Menetelmät

1. Massan SR- ja CF-luvut

Massasulpuista määritettiin uudelleen käsittelyjen jälkeen massan Schopper-Riegler-luku standardimenetelmän SCAN-C 19:65 ja Canadian-freeness-luku standardimenetelmän SCAN-C 21:65 mukaisesti.

2. Kuidun vedenpidätyskyky

Kuidun vedenpidätyskykyä analysoitiin WRV-määrittelysillä ehdotetun SCAN-standardimenetelmän SCAN-C 102 XE (4nd proposal) mukaisesti. WRV-määrittelysissä käytettiin Jouan GR 4 22 sentrifugia.

3. Suotautumisominaisuudet

Massasulpun suotautumisaika määritettiin AKRIBI Kemikonsulter Ab:n DDA-laitteistolla (Dynamic Drainage Analyser). Käytetty näytetilavuus oli 750 ml, näytteen sakeus oli 0,6 % jauhamattomille sekä 1000 ja 2000 kierrosta jauhetuille massoille; 4000 ja 7000 kierrosta jauhetuille massoille käytetty näytesakeus oli 0,2 %. Käytetty alipaine oli 0,14 bar. Viira oli valmistajan toimittama M 0,150 T 0,112.

4. Kokonaisretentio

Kokonaisretentio analysoitiin DPCJ-laitteistolla (Dynamic Paper Chemistry Jar). Käytetty näytetilavuus oli 500 ml, näytteen sakeus 0,2 % ja sekoitusnopeus 1000 krpm.

Kokonaisretentiomäärityksissä käytetty viira oli 75 meshin viira.

Vedenpidätyskykyä koskevien kokeiden tulokset on esitetty kuviossa 2, massasulpun suotautumisajat on esitetty kuviossa 3 ja sulpun kokonaisretentio kuviossa 4.

Kuten oheisista kuvioista käy ilmi, CMC-käsiteltyjen massojen kuidun vedenpidätyskyky kasvoi voimakkaasti sen mukaan, miten pitkälle massaa oli jauhettu ennen CMC:n sorptioita. CMC-käsitellyllä massalla, jota oli jauhettu 2000 kierrosta, kuidun vedenpidätyskyky oli jo kaksinkertainen vastaavaan referenssimassaan verrattuna. Tuloksista voidaan päätellä, että korkeaan SR-lukuun jauhettu CMC-käsitelty massa soveltuu erinomaisesti esim. pehmopaperin valmistukseen.

Suotautumisaikana ilmoitetaan kuviossa 3 se aika mitattuna määrityksen alusta, jolloin ilma alkoi imeytyä viiralle muodostuneen arkin lävitse. Muodostuneen märän arkin ilmanläpäisevyys mitattiin 60 sekuntia suotautumisajan jälkeen.

Kuvioista 3 näkyy, että CMC-käsitellyt massat suotautuivat vastaavia referenssimassoja hitaammin muodostaen referenssimassoja tiheimmän arkin. Huomautettakoon tässä yhteydessä, että vaikka CMC-käsitellyt massat suotautuivat näin samalla jauhatustasolla vastaavia referenssimassoja hitaammin, samalla vetolujuustasolla suotautuminen oli

selvästi nopeampaa.

Kuviosta 4 voidaan todeta, ettei CMC:n sorptio sellukuituun oleellisesti vaikuttanut massan retentioon, vaan tietylle tasolle jauhettujen CMC-käsiteltyjen massanäytteiden ja referenssimassojen kokonaisretentiot olivat hyvin samaa luokkaa. Kuitenkin samalla vetolujuustasolla CMC:llä käsiteltyjen massojen retentio oli vertailumassoja parempi.

Esimerkki 3

Laboratorioarkkien valmistus

Massanäytteistä valmistettiin laboratorioarkit paperiteknisten ominaisuuksien testausta varten. Laboratorioarkit valmistettiin ilman kiertovettä standardimenetelmän SCAN-C 26:76 mukaisesti lukuunottamatta rumpukuivatusta (2 h, 60 °C) ja sitä edeltänyttä märkäpuristusta (490 kPa).

Laboratorioarkeista mitattiin paperin neliömassa, paksuus ja tiheys standardimenetelmien SCAN-P 6:75 ja SCAN-P 7:75 mukaisesti. Tulokset on esitetty taulukossa 2:

Taulukko 2. Paperin yleisiä ominaisuuksia kuvaavat määritykset

| Näyte | PFI-jauhatus (kierrosta) | Neliömassa (g/m ²) | Paksuus (µm) | Tiheys (kg/m ³) |
|----------|--------------------------|--------------------------------|--------------|-----------------------------|
| REF | 0 | 60,8 | 126 | 483 |
| | 1000 | 65,2 | 117 | 559 |
| | 2000 | 65,1 | 107 | 606 |
| | 4000 | 62,6 | 96,6 | 648 |
| | 7000 | 60,7 | 87,6 | 693 |
| CMC | 0 | 66,8 | 125 | 533 |
| | 1000 | 67,3 | 110 | 611 |
| | 2000 | 64,7 | 101 | 639 |
| | 4000 | 64,8 | 98,6 | 657 |
| | 7000 | 65,4 | 94,3 | 694 |
| Raisamyl | 0 | 62,9 | 128 | 492 |
| | 4000 | 67,6 | 97,7 | 691 |

Kuten taulukosta käy ilmi, jauhamattomasta ja vähän jauhetuista CMC-käsitellyistä

massoista valmistettujen arkkien tiheydet kasvoivat selvästi vastaaviin referenssimassoihin verrattuna. Pidemmälle jauhetuista massoista (4000 ja 7000 kierrosta) valmistetuissa arkeissa CMC:n sorption aiheuttama tiheyden kasvu ei ollut enää merkittävää.

Esimerkki 4

Laboratorioarkkien ominaisuudet

1. Optiset ominaisuudet

Esimerkin 3 mukaan valmistettujen paperiarkkien optiset ominaisuudet (ISO-vaaleus, opasiteetti, valonsirontakerroin, valonabsorptiokerroin) määritettiin standardimenetelmän SCAN-G 1:75 mukaan varustettua ja kalibroitua Elrepho-reflektrometriä käyttäen. Mitatuista valonsironnan arvoista laskettiin sitoutuneisuutta kuvaava suhteellinen sitoutunut pinta-ala, RBA. Tulokset on esitetty taulukossa 3.

Kuvio 3. Paperin optisia ominaisuuksia kuvaavat määritykset

| Näyte | PFI-jauhatus (kierrosta) | ISO-vaaleus (%) | Opasiteetti (%) | Valonsironta- kerroin (m ² /kg) | RBA (%) | Valonabsorptio- kerroin (m ² /kg) |
|----------|-----------------------------|--------------------|--------------------|---|------------|---|
| REF | 0 | 86,1 | 72,3 | 32,7 | 13,4 | 0,129 |
| | 1000 | 85,5 | 70,5 | 27,4 | 27,4 | 0,141 |
| | 2000 | 84,5 | 66,8 | 23,6 | 37,5 | 0,132 |
| | 4000 | 83,7 | 62,6 | 20,6 | 45,4 | 0,140 |
| | 7000 | 82,3 | 58,3 | 17,5 | 53,6 | 0,156 |
| CMC | 0 | 86,2 | 71,8 | 29,0 | 23,2 | 0,121 |
| | 1000 | 84,9 | 68,5 | 24,2 | 35,9 | 0,141 |
| | 2000 | 83,7 | 64,5 | 20,9 | 44,6 | 0,155 |
| | 4000 | 82,6 | 61,4 | 18,2 | 51,8 | 0,164 |
| | 7000 | 81,8 | 57,4 | 15,6 | 58,7 | 0,145 |
| Raisamyl | 0 | 86,5 | 71,6 | 30,8 | 18,4 | 0,121 |
| | 4000 | 82,6 | 60,8 | 17,4 | 53,9 | 0,138 |

CMC-käsitellystä massasta valmistetuilla arkeilla oli siten referenssitasoa korkeampi vaaleus ja opasiteetti samalla vetolujuustasolla. Tämä näkyy myös selvästi oheisesta kuviosta 5, jossa on esitetty opasiteetti vetoindeksin funktiona.

2. Karheus ja ilmanläpäisevyys

Paperin karheus ja ilmanläpäisevyys määritettiin standardimenetelmän SCAN-P 21:67

mukaan kalibroidulla Bendtsenin laitteella, joka oli varustettu sekä ilmanläpäisevyys- että karheusmittapöydällä. Paperin huokoisuutta kuvaava paperin ilmanläpäisevyys vetoindeksin funktiona on esitetty kuviossa 6. Kuviosta näkyy, että CMC-käsitellyistä massoista valmistetut laboratorioarkit olivat tietyllä vetolujuustasolla selvästi referenssimassoista valmistettuja laboratorioarkkeja huokoisempia.

3. Mekaaniset ominaisuudet

Paperin vetolujuus, murtovenymä ja vetomurtotyö määritettiin MTS 400M-vetolaitteella, paperiliuskan kiinnikkeiden välimatka oli 50 mm ja venytysnopeus 12 mm/min.

Taulukko 4. Paperin mekaanista kestävyyttä kuvaavat määritykset, vetolujuus

| Näyte | PFI-jauhatus (kierrosta) | Vetoind. (Nm/g) | Murto- venymä (%) | Murtotyö- ind. (J/kg) | Vetojäykkyys- ind. (kNm/g) | Kimmo- moduli (GPa) |
|----------|-----------------------------|--------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| REF | 0 | 31,7 | 3,56 | 854 | 3,53 | 1,70 |
| | 1000 | 44,2 | 4,73 | 1487 | 3,87 | 2,15 |
| | 2000 | 61,0 | 5,61 | 2297 | 4,32 | 2,63 |
| | 4000 | 73,5 | 5,97 | 2933 | 5,15 | 3,33 |
| | 7000 | 86,7 | 5,81 | 3282 | 5,89 | 4,06 |
| CMC | 0 | 38,4 | 4,54 | 1261 | 3,52 | 1,88 |
| | 1000 | 72,7 | 6,19 | 2832 | 4,44 | 2,71 |
| | 2000 | 89,1 | 6,03 | 3382 | 5,50 | 3,53 |
| | 4000 | 94,2 | 6,12 | 3597 | 5,72 | 3,74 |
| | 7000 | 105,1 | 6,02 | 3900 | 6,20 | 4,31 |
| Raisamyl | 0 | 36,9 | 4,45 | 1175 | 3,18 | 1,56 |
| | 4000 | 83,5 | 5,98 | 3271 | 4,75 | 3,28 |

Kuten taulukosta käy ilmi, CMC-käsitellyistä massoista valmistettujen laboratorioarkkien vetolujuudet olivat selvästi vastaavia referenssivetolujuuksia korkeampia. Lisäksi paperin sitoutuneisuutta kuvaava parametri RBA (kuitusidoksiin osallistuvien kuitujen ulkopinnan osuus) oli CMC-käsitellyillä massoilla vastaavia referenssimassoja suurempi. CMC:n

sorptio kuituun oli siis lisännyt kuitusidosten määrää tietyllä massan jauhatustasolla.

CMC-käsitellyistä massasta valmistettujen arkkien vetolujuudet olivat myös tietyllä sitoutumisasteella huomattavasti korkeampia kuin referenssiarkkien vetolujuudet eli CMC:n sorptio kuituun oli ilmeisesti parantanut myös sidoslujuuutta. CMC-käsitellyistä massoista valmistetuilla arkeilla oli referenssiarkkeihin verrattuna lisäksi parantunut murtovenymä ja murtotyöindeksi.

4. Palstautumislujuus

Paperin palstautumislujuusmittaukset tehtiin Internal Bond Tester-palstautumislujuusmittarilla. Teippauksen puristuspaine oli 50 lbs/sq.in jauhamattomille sekä 1000 kierrosta jauhetuille näytteille, 100 lbs/sq.in 2000 kierrosta, 150 lbs/sq.in 4000 kierrosta ja 200 lbs/sq.in 7000 kierrosta jauhetuille näytteille. Tulokset on kerätty kuvioon 7.

CMC-käsitellyistä massoista valmistettujen arkkien palstautumislujuudet olivat selvästi vastaavista referenssi- massoista valmistettujen arkkien palstautumislujuuksia suurempia, mikä johtuu ilmeisesti CMC:n sorption aiheuttamasta referenssitasoa korkeammasta ominaissidoslujuudesta.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä modifioidun kuitutuotteen valmistamiseksi, jonka menetelmän mukaan

- selluloosapitoisesta raaka-aineesta muodostetaan kuitususpensio,
- kuitususpensioon lisätään kuitujen ominaisuuksia modifioivia komponentteja ja
- kuituaines kuivatetaan,

t u n n e t t u siitä, että

- kuitususpensioon sekoitetaan alkalisissa olosuhteissa selluloosan alkyylijohdosta, joka on ainakin osittain veteen liuenneessa muodossa, ja
- johdoksen annetaan kiinnittyä kuitumaiseen raaka-aineeseen ennen kuituaineksen kuivatusta siten, ettei kiinnittynyt selluloosajohdos ole poispestävissä vedellä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että valmistetaan hyvien lujuusominaisuuksien tai korkean vedensitomiskyvyn omaava paperi- tai kartonkiraina.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että valmistetaan hyvän vedensitomiskyvyn omaava, hygieniatuotteissa käytettävä selluloosatuote.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosan alkyylijohdoksena käytetään karboksimeetyyliselluloosaa, karboksietyyyliselluloosaa, metyyyliselluloosaa, etyyyliselluloosaa tai näiden eetterijohdannaisia.

5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosan alkyylijohdoksen annetaan kiinnittyä selluloosaan vesifaasista siten, että ainakin 10 %, edullisesti ainakin 20 % ja erityisen edullisesti ainakin 30 % vesifaasin sisältämästä johdoksesta on sitoutunut selluloosaan.

6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulpun pH-arvo on yli 8, edullisesti yli 10.

7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulppu sekoitetaan selluloosajohdoksen kanssa ainakin 5 min. edullisesti ainakin 10 min, ja erityisen edullisesti ainakin 20 min. ennen kuivatusta.

8. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kiinnitettävänä selluloosajohdoksena käytetään alkaliliukoista karboksimeetyliselluloosaa (CMC), jonka DS on pienempi kuin 0,5.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että CMC:n polymeroitumisaste on noin 100 - 5000.

10. Patenttivaatimuksen 8 tai 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että CMC:n DS on 0,2 - 0,4.

11. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kiinnitettävänä selluloosajohdoksena käytetään hydroksipropyylimetyyliselluloosaa (HPMC), hydroksietyylimetyyliselluloosaa (HEMC) ja hydroksibutyylimetyyliselluloosaa (HBMC).

12. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käsitellystä kuitumaisesta raaka-aineesta on poispestävissä korkeintaan noin 10 % selluloosajohdoksesta 25 °C:n lämpötilassa ja neutraalissa pH-arvossa.

13. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että verrattuna käsittelemättömään paperiin saavutetaan sama paperin palstautumisluku ainakin 10 % pienemmällä sellumäärällä.

14. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosajohdos kontaktoidaan selluloosakuitujen kanssa sellu- tai paperitehtaan alkalisessa virtauksessa.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosajohdos

kontaktoidaan selluloosakuitujen kanssa alkalisessa valkaisuvaiheessa, kuten happi- (O-) tai peroksidi- (P-) vaiheessa.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosajohdos kontaktoidaan selluloosakuitujen kanssa mekaanisen massan peroksidi-valkaisussa.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosajohdos kontaktoidaan ensin kemiallisen massan kanssa, minkä jälkeen massa suodatetaan ja suodos johdetaan mekaanisen massan peroksidi-valkaisuun.

18. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosajohdos sekoitetaan selluloosakuitujen kanssa näiden jauhatuksen jälkeen.

19. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että rainanmuodostus suoritetaan ilman massan välikuivatusta selluloosajohdoksen kiinnityksen jälkeen.

20. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosajohdoksen määrä on 0,1 - 5 paino-% selluloosakuiduista.

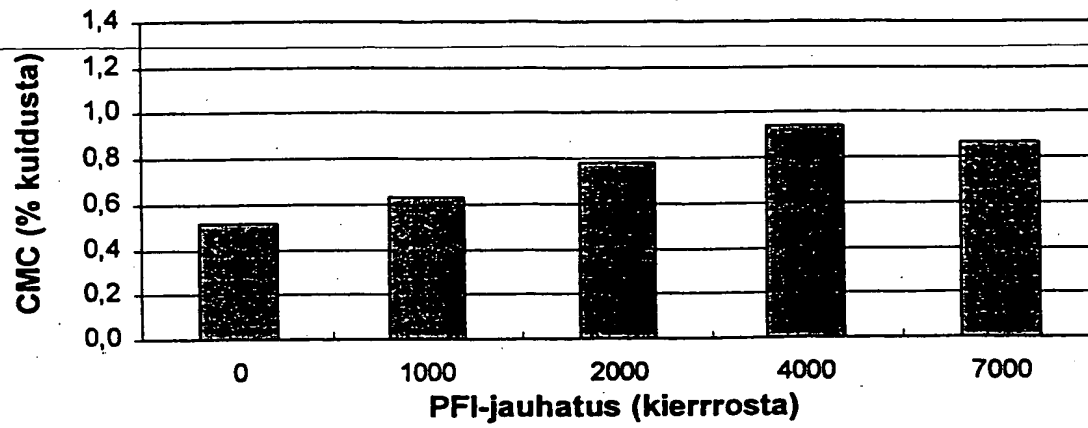
21. Modifioitu kuitutuote, t u n n e t t u siitä, että se sisältää kuituihin sitoutuneena ainakin 0,1 paino-% kuitujen (kuiva)painosta CMC:tä, jonka DP on noin 100 - 5000 ja DS noin 0,1 - 0,4.

(57) Tiivistelmä:

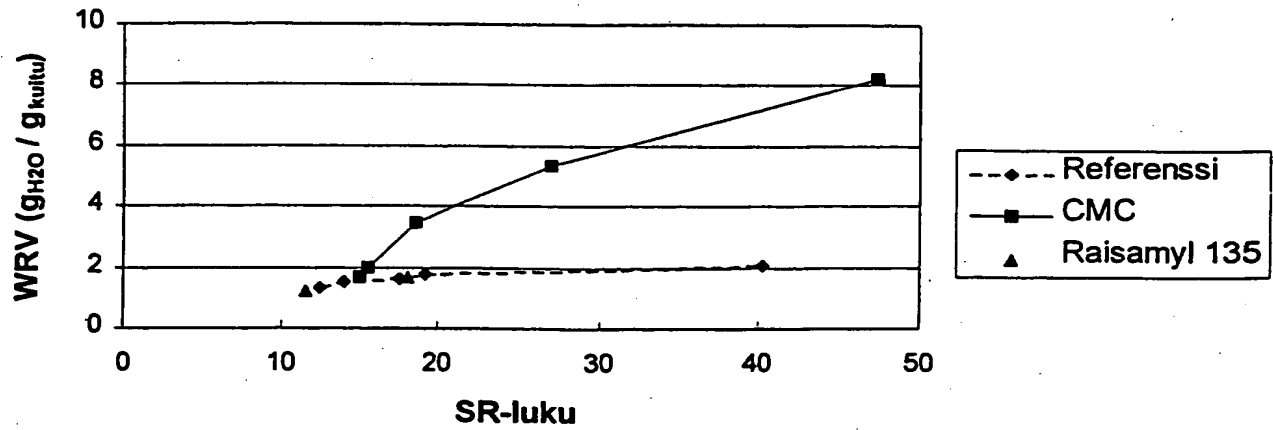
Keksintö koskee modifioitua kuitutuotetta ja menetelmää sen valmistamiseksi.

Menetelmän mukaan selluloosapitoisesta raaka-aineesta muodostetaan kuitususpensio, siihen lisätään kuitujen ominaisuuksia modifioivia komponentteja, minkä jälkeen kuituaines kuivatetaan esim. rainanmuodostuksen yhteydessä. Keksinnön mukaan kuitususpensioon sekoitetaan alkalisissa olosuhteissa selluloosan alkyylijohdosta, joka on ainakin osittain veteen liuenneessa muodossa, ja johdoksen annetaan kiinnittyä kuitumaiseen raaka-aineeseen ennen kuituaineksen kuivatusta siten, ettei kiinnittynyt selluloosajohdos ole poispestävissä vedellä. Keksinnön avulla voidaan parantaa paperi- ja kartonkituotteiden lujuus-ominaisuuksia tai niiden vedensitomiskykyä.

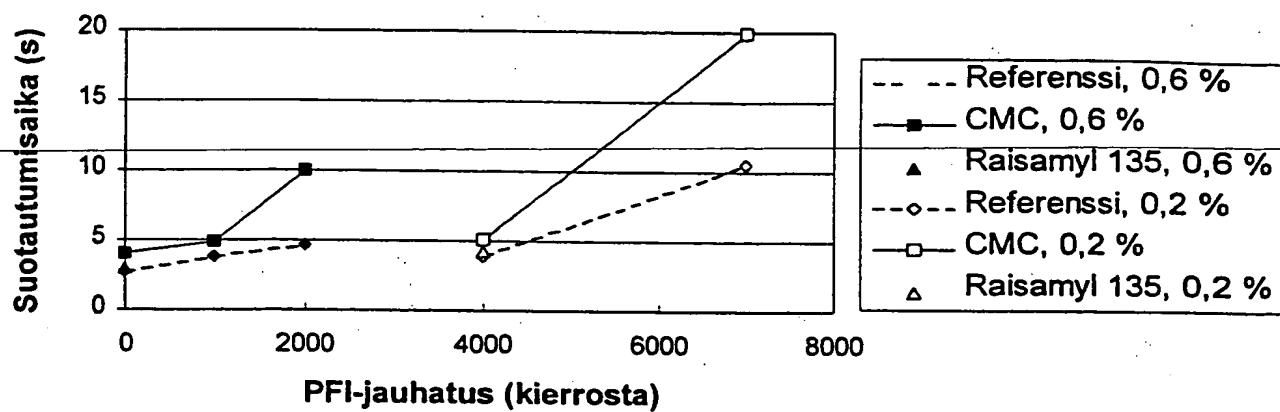
1/4



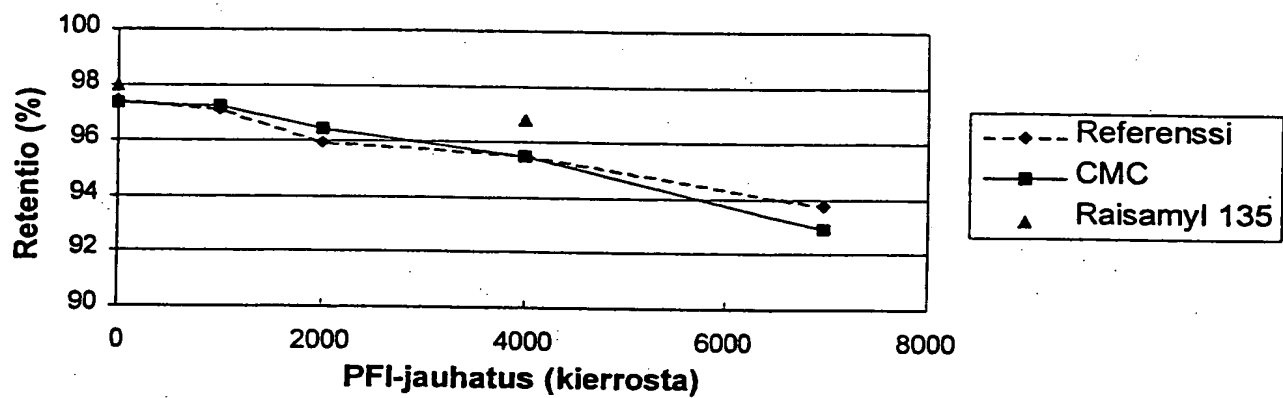
KUVIO 1



KUVIO 2

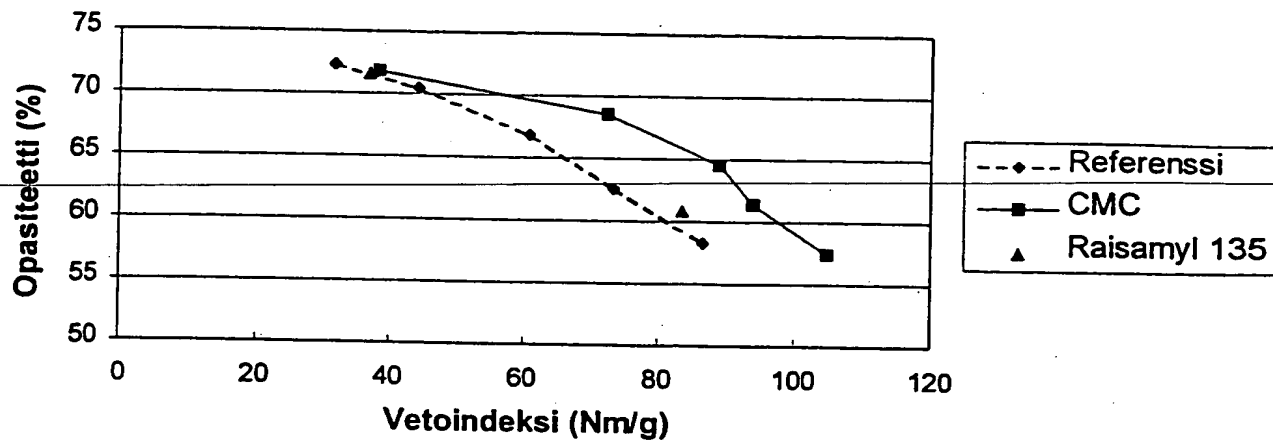


KUVIO 3

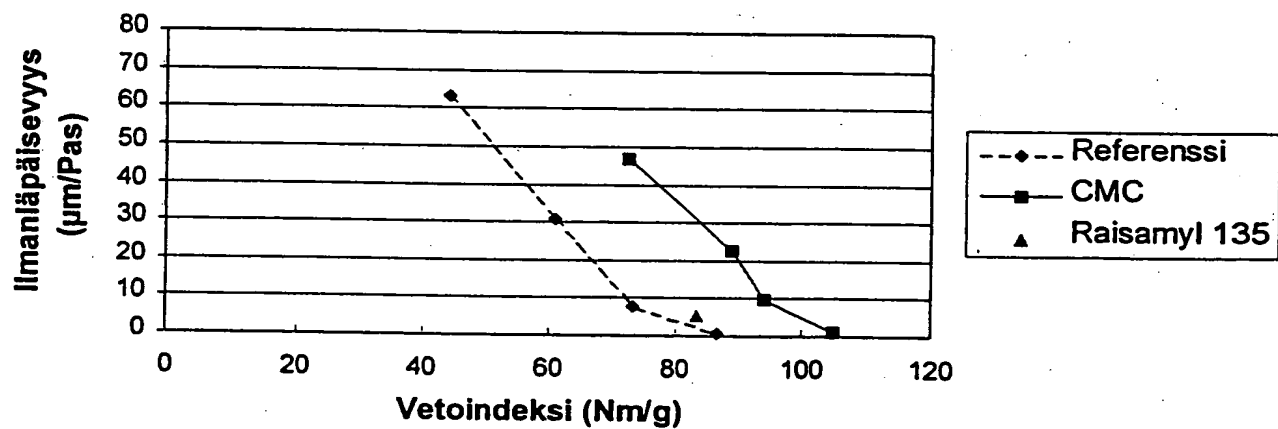


KUVIO 4

3/4

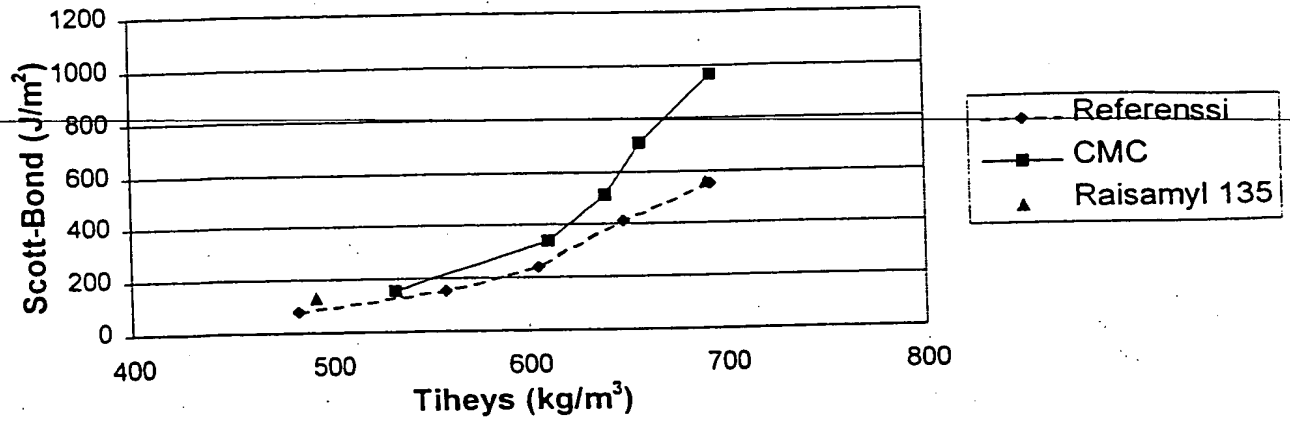


KUVIO 5



KUVIO 6

4/4



KUVIO 7